

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-260126

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 3 C 8/36

識別記号

庁内整理番号

F I

C 2 3 C 8/36

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-89999

(22) 出願日 平成7年(1995)3月24日

(71) 出願人 000004215

株式会社日本製鋼所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72) 発明者 海老沢 孝

千葉県四街道市鷹の台1丁目3番 株式会社日本製鋼所内

(72) 発明者 九軒 右典

千葉県四街道市鷹の台1丁目3番 株式会社日本製鋼所内

(72) 発明者 鹿内 徳幸

千葉県四街道市鷹の台1丁目3番 株式会社日本製鋼所内

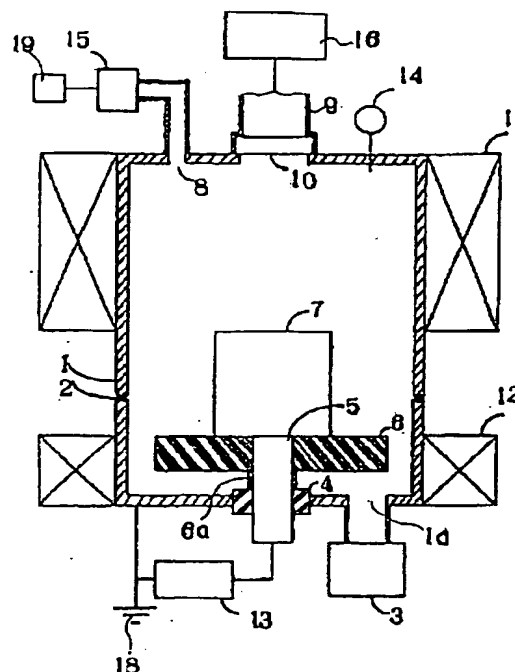
(74) 代理人 弁理士 前田 宏之

(54) 【発明の名称】 アルミニウム基材の表面溶融硬化方法

(57) 【要約】

【目的】 アルミニウム基材の前処理をすることなく、耐摩耗性や耐食性に優れた厚い硬質層を短時間に形成できるアルミニウム基材の表面溶融硬化方法の提供。

【構成】 アルミニウム基材7を配置した真空チャンバ1内を予め減圧した後に、アルミニウム基材7の表面を窒化するための気体を導入し、真空チャンバ1内で、プラズマ発生装置16により高密度のプラズマを発生させ、同時にアルミニウム基材7に負のバイアス電圧を印加してプラズマ中のイオンを衝突させ、アルミニウム基材7の表面のみを加熱溶融すると共に、プラズマ中の活性種と反応させて、窒化アルミニウム層を生成させる際、アルミニウム基材7を窒化させるための気体が、 1×10^{-2} Torr以下で 1×10^{-4} Torr以上の圧力に設定されている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 真空チャンバ 1 内にアルミニウム基材 7 を配置し、真空チャンバ 1 内を予め減圧した後に、アルミニウム基材 7 の表面を窒化するための気体を導入し、真空チャンバ 1 内で、プラズマ発生装置 16 により高密度のプラズマを発生させ、同時にアルミニウム基材 7 に負のバイアス電圧を印加してプラズマ中のイオンを衝突させ、アルミニウム基材 7 の表面のみを加熱溶解すると共に、プラズマ中の活性種と反応させて、窒化アルミニウム層を生成させるアルミニウム基材の表面溶解硬化方法であつて、アルミニウム基材 7 を窒化させるための気体が、 1×10^{-2} Torr 以下で 1×10^{-4} Torr 以上の圧力に設定されていることを特徴とするアルミニウム基材の表面溶解硬化方法。

【請求項 2】 真空チャンバ 1 内にアルミニウム基材 7 を配置し、真空チャンバ 1 内を予め減圧した後に、アルミニウム基材 7 の表面を窒化するための気体を導入し、真空チャンバ 1 内で、プラズマ発生装置 16 により高密度のプラズマを発生させ、同時にアルミニウム基材 7 に負のバイアス電圧を印加してプラズマ中のイオンを衝突させ、アルミニウム基材 7 の表面のみを加熱溶解すると共に、プラズマ中の活性種と反応させて、窒化アルミニウム層を生成させるアルミニウム基材の表面溶解硬化方法であつて、印加される負のバイアス電圧が、直流又は高周波により、 -10 V 以上で -500 V 以下の範囲に設定されていることを特徴とするアルミニウム基材の表面溶解硬化方法。

【請求項 3】 真空チャンバ 1 内にアルミニウム基材 7 を配置し、真空チャンバ 1 内を予め減圧した後に、アルミニウム基材 7 の表面を窒化するための気体を導入し、真空チャンバ 1 内で、プラズマ発生装置 16 により高密度のプラズマを発生させ、同時にアルミニウム基材 7 に負のバイアス電圧を印加してプラズマ中のイオンを衝突させ、アルミニウム基材 7 の表面のみを加熱溶解すると共に、プラズマ中の活性種と反応させて、窒化アルミニウム層を生成させるアルミニウム基材の表面溶解硬化方法であつて、予め与える真空チャンバ 1 内の減圧圧力が、 3×10^{-6} Torr 以下に設定されていることを特徴とするアルミニウム基材の表面溶解硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルミニウム基材の表面を硬化させて耐摩耗性や耐食性を向上させるため、プラズマを利用してアルミニウム基材の表面を溶解させ、硬化用気体の活性種と反応させてアルミニウム基材の表面に短時間で硬質層を形成させるアルミニウム基材の表面溶解硬化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 従来、アルミニウムの表面処理方法としては、アルマイト処理によるものが主体で

あつた。これは、アルミニウムを陽極酸化し、表面に緻密で強固な酸化皮膜 (Al_2O_3 : アルミナ) を生成させる方法であり、耐食性、耐摩耗性、絶縁性等の表面特性の付与に用いられている。また、硬さも、ピッカース硬さで 600 程度まで硬くできる。しかし、近年のアルミニウムの用途の拡大によるニーズの多種多様化で、アルミナ以上の耐摩耗性が要求されるようになってきており、窒化アルミニウム (AlN) が注目されている。

【0003】アルミニウムの表面にアルマイト処理を行って生成したアルミナ以上に硬くする方法としては、アルミニウムの表面上に別の硬質薄膜を形成して硬化させる第 1 の方法と、アルミニウムの表面を直接硬質物質に改質して硬化させる第 2 の方法とがある。第 1 の方法には、イオンプレーティング法、スパッタリング法、反応性蒸着法、CVD (化学蒸着) 法等の薄膜形成法があり、また、第 2 の方法には、ガス窒化法、熔融窒化法、レーザーアニール法やイオン注入法、プラズマ処理法、肉盛り溶接法、プラズマ溶射法等が上げられる。

【0004】しかしながら、前記第 1 の方法にあつては、硬質薄膜を容易に形成できる反面、硬化処理のように厚い薄膜を必要とする場合には、成膜速度が遅く所定の膜厚を得るには長時間を要する。また、母材と硬質膜は、物性が異なる別の物質であるため、密着性や耐久性にも問題がある。

【0005】一方、第 2 の方法にあつては、母材そのものを改質することから、密着性等は第 1 の方法よりも優れているが、母材表面を他の物質と反応させるため、母材を別途に加熱して反応を促進させる必要があり、母材の変形等の問題があると共に、基本的に反応が物質の拡散であるため、長時間を要するという問題もある。また、イオン注入法にあつては、厚い硬質層を得るためには大きな加速電圧が必要になり、装置が高価になるのみならず、大面積の処理ができないという問題がある。更に、肉盛り溶接法やプラズマ溶射法は短時間に厚い硬質層を形成できる方法であるが、表面の平坦性がなく、大気で行うため酸素等の不純物を含み密着性の悪化を招いたり、酸素等との反応性が高いものは生成できない場合がある。また、形状に凹凸があるものや精密な加工が施されているような基材に対しては、事実上硬化処理は不可能であつた。

【0006】また、硬質層である窒化アルミニウム層の生成例として、プラズマを用いた特公平 3-38339 号公報に記載されるアルミニウム材のイオン窒化方法が知られている。この方法によれば、5 時間の処理で厚さ $3 \mu m$ の窒化アルミニウム層が生成している。これは、従来よりも短時間で厚く硬い窒化アルミニウムを生成させた例ではあるが、それでも前処理時間を含めると処理時間だけで 7 時間にもなっていた。以上のような従来例の技術的課題から、複雑形状のアルミニウム基材の表面に短時間に厚く密着性等の優れた硬質層を形成できる新

たな技術の開発が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような従来の技術的課題に鑑みてなされたものであり、その構成は次の通りである。請求項1の発明は、真空チャンバ1内にアルミニウム基材7を配置し、真空チャンバ1内を予め減圧した後に、アルミニウム基材7の表面を窒化するための気体を導入し、真空チャンバ1内で、プラズマ発生装置16により高密度のプラズマを発生させ、同時にアルミニウム基材7に負のバイアス電圧を印加してプラズマ中のイオンを衝突させ、アルミニウム基材7の表面のみを加熱溶解すると共に、プラズマ中の活性種と反応させて、窒化アルミニウム層を生成させるアルミニウム基材の表面溶解硬化方法であつて、アルミニウム基材7を窒化させるための気体が、 1×10^{-2} Torr以下で 1×10^{-4} Torr以上の圧力に設定されていることを特徴とするアルミニウム基材の表面溶解硬化方法である。請求項2の発明は、真空チャンバ1内にアルミニウム基材7を配置し、真空チャンバ1内を予め減圧した後に、アルミニウム基材7の表面を窒化するための気体を導入し、真空チャンバ1内で、プラズマ発生装置16により高密度のプラズマを発生させ、同時にアルミニウム基材7に負のバイアス電圧を印加してプラズマ中のイオンを衝突させ、アルミニウム基材7の表面のみを加熱溶解すると共に、プラズマ中の活性種と反応させて、窒化アルミニウム層を生成させるアルミニウム基材の表面溶解硬化方法であつて、印加される負のバイアス電圧が、直流又は高周波により、 -10 V以上で -500 V以下の範囲に設定されていることを特徴とするアルミニウム基材の表面溶解硬化方法である。請求項3の発明は、真空チャンバ1内にアルミニウム基材7を配置し、真空チャンバ1内を予め減圧した後に、アルミニウム基材7の表面を窒化するための気体を導入し、真空チャンバ1内で、プラズマ発生装置16により高密度のプラズマを発生させ、同時にアルミニウム基材7に負のバイアス電圧を印加してプラズマ中のイオンを衝突させ、アルミニウム基材7の表面のみを加熱溶解すると共に、プラズマ中の活性種と反応させて、窒化アルミニウム層を生成させるアルミニウム基材の表面溶解硬化方法であつて、予め与える真空チャンバ1内の減圧圧力が、 3×10^{-6} Torr以下に設定されていることを特徴とするアルミニウム基材の表面溶解硬化方法である。

【0008】

【作用】請求項1の発明によれば、アルミニウム基材7を窒化させるための気体の圧力を、 1×10^{-2} Torr以下で 1×10^{-4} Torr以上に設定するので、窒化処理が安定的に行われ、窒化アルミニウムの生成速度が速くなり、厚い窒化アルミニウム層が短時間に得られる。すなわち、 1×10^{-4} Torr未満の低い圧力ではプラズマが不安定で、AINの生成が困難になる。また、1

$\times 10^{-2}$ Torrを超える高い圧力では、入射する活性種のエネルギーが低くなるため、窒化アルミニウムの生成速度が遅いと共に、アルミニウム基材7の表面に温度むらが生じ、窒化アルミニウム層の生成むらの原因になる。

【0009】請求項2の発明によれば、印加される負のバイアス電圧を、直流又は高周波とし、かつ、 -10 V以上で -500 V以下の範囲に設定するので、アルミニウム基材7の蒸発や変形を抑制しながら、平坦な窒化アルミニウムを良好に生成させることができる。すなわち、バイアス電圧が -10 V未満の低圧の場合には、窒化アルミニウムを生成できず、また、 -500 Vを超えて高すぎる場合には、アルミニウム基材7の蒸発や変形を起こす。

【0010】請求項3の発明によれば、予め、真空チャンバ1内を、 3×10^{-6} Torr以下の圧力に減圧するので、雰囲気中から酸素自体や酸素供給源となる水分が良好に除去される。これにより、アルミニウムが酸素と優先的に反応してしまい、窒化アルミニウムが生じ難くなることが良好に防止される。また、残留ガスを高度に排出することにより、生成物の組成や構造、諸特性等を均一に得ることができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。図1は、本発明の1実施例に係るアルミニウム基材の表面溶解硬化方法に使用される金属表面溶解処理装置を示す。図中において符号1は真空チャンバを示し、真空チャンバ1は、金属などの導電性材料によって形成され、アース18が付属されている。真空チャンバ1は、アルミニウム基材7の出し入れのために上下に2分割され、Oリング2を介在して組み付けることにより、気密が保持される。

【0012】真空チャンバ1の底部には、排気口1aが設けられ、この排気口1aには真空ポンプ等からなる真空源3に接続されている。真空チャンバ1内の真空度は、真空計14によつて検出することができる。また、真空チャンバ1の内底部には、導電性材料からなる導電軸5が突設され、導電軸5の上端部に基材支持台6が配置されている。導電軸5は、絶縁材からなる基材支持台6及び筒状部材6aによつて外周面が覆われて上面のみが露出し、絶縁物4によつて真空チャンバ1に対しても絶縁されている。アルミニウム基材7は、基材支持台6上に載置され、導電軸5の上面に接触する。この導電軸5と真空チャンバ1との間には、負電圧の直流バイアスを導電軸5に印加する直流電源13が接続されている。しかして、上面が露出する導電軸5は、DC電極として機能する。

【0013】真空チャンバ1の上壁中央部には、マイクロ波用の開口が形成され、この開口には、石英ガラス板10によつて気密に閉塞してマイクロ波導入管9を接続

してある。マイクロ波導入管 9 には、プラズマ発生装置 16 が接続される。プラズマ発生装置 16 は、例えば直流 (DC) 放電、高周波 (RF) 放電やマイクロ波 (例えば ECR) 放電等によつてプラズマを発生するものが挙げられるが、高密度プラズマが得られアルミニウム基材 7 の表面を溶融できるものであれば、使用可能であり、特に限定するものではない。しかし、衝突するイオンのエネルギーを低下させないために、高真空中で作動できるプラズマ発生装置 16 が良く、従つて ECR プラズマ発生装置を用いることが好ましい。また、真空チャンバ 1 の上壁には、原料ガス導入口 8 が開口され、この原料ガス導入口 8 には、マスフローコントローラ 15 を介して、原料ガス用のポンベ 19 に接続されている。

【0014】更に、真空チャンバ 1 の周囲には、特開平 3-130370 号公報に記載されるものと同様に、磁場発生のために電磁石式の主コイル 11 及び補助コイル 12 を設けてある。この主コイル 11 と補助コイル 12 から発生する磁場により、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) を起こす磁界を広い領域で均一にすることができる。すなわち、従来は点であつた ECR ポイントを広い領域にすることができるのみならず、この広い ECR 領域によつて導入されるマイクロ波の吸収効率が向上し、十分なイオン化が行われ、生成されるプラズマが高密度となる。また、処理用のアルミニウム基材 7 を ECR 領域に配置することで、この高密度プラズマが利用でき、処理の効率も向上させることができる。更に、主コイル 11 及び補助コイル 12 の磁場をそれぞれ変化させることで ECR 領域をアルミニウム基材 7 の前後に移動させることができ、この移動を高い周波数で行えば、更に広範囲に処理領域を拡大することも可能である。磁界発生用の電磁石式の両コイル 11、12 の中心軸線は、真空チャンバ 1、マイクロ波導入管 9、導電軸 5 及び基材支持台 6 の中心軸線と合致している。

【0015】次に、上記金属表面溶融処理装置を使用するアルミニウム基材の表面溶融硬化方法について説明する。まず、アルミニウム基材 7 を導電軸 5 の上面に接触させた状態で基材支持台 6 上に載置し、リング 2 を介して 2 分割された真空チャンバ 1 を気密に組み付ける。この状態から真空源 3 を作動させ、排気口 1a から排気させて真空チャンバ 1 内を減圧する。真空チャンバ 1 内の真空度が所定値に達したことは、真空計 14 によつて検出することができる。アルミニウム基材 7 の表面をプラズマを使用して溶融硬化させるに当たっては、プラズマを発生させる前段階で真空チャンバ 1 内を真空排気する必要がある。表面硬化処理時の硬質層の安定生成や該基材 7 の生成反応特性を考慮すると、酸素や水分等の不純物となり得る残留ガスは予めできるだけ取り除くことが好ましい。

【0016】真空チャンバ 1 内が所定圧力に減圧されたなら、原料ガス用のポンベ 19 内の原料ガスを、マスフ

ローコントローラ 15 を介して原料ガス導入口 8 から導入すると共に、真空源 3 によつて適宜に排気させ、原料ガスを随時補給しながら真空チャンバ 1 内を所定圧力に維持する。原料ガスは、真空チャンバ 1 の上端の原料ガス導入口 8 から流入し、ほぼ対角位置に形成した下端の排気口 1a から真空源 3 の作用によつて流出するので、真空チャンバ 1 内に原料ガスをほぼ均一に供給することができる。アルミニウム基材 7 の窒化処理に際して使用するガスの種類は、窒素の他、窒化を促進するガスであれば、各種のガスを使用できる。如何なる種類の気体と反応させるかは、生成させる硬質物質の特性や目的に応じて選択することが望ましい。

【0017】次に、磁界発生用の電磁石式の両コイル 11、12 にそれぞれ通電し、真空チャンバ 1 内に磁場を発生させると共に、プラズマ発生装置 16 からのプラズマをマイクロ波導入管 9 から石英ガラス板 10 を通して導入する。

【0018】このようにして、真空チャンバ 1 内に高密度のプラズマを発生させると同時に、金属アルミニウム基材 7 に負のバイアス電圧を印加する。すなわち、直流電源 13 によつて導電軸 5 からアルミニウム基材 7 に所定電圧の負の直流バイアスを印加する。真空チャンバ 1 内で原料ガスから生成された活性種を含むプラズマは、加速されながらアルミニウム基材 7 の表面にほぼ均一に衝突する。これにより、アルミニウム基材 7 の表面が加熱され、溶融すると共に、活性種が溶融アルミニウムと反応する。

【0019】すなわち、プラズマ中に存在する正のイオンや活性種が負のバイアス電圧によつて加速され、表面に衝突してアルミニウム基材 7 が加熱される。衝突するイオンの数が多くまたエネルギーが高ければ、アルミニウム基材 7 の表面温度はより上昇して溶融することになる。溶融した金属は活性であり、拡散速度も速いので、他の物質と高速で反応して化合物を生成する。プラズマ中に生成しているイオンや活性種が溶融金属と反応することで、より高速に硬質層を形成する。また、イオンの衝突によつて表面溶融が起こる前段階でイオンの衝突によるスパッタリング現象が起こり、アルミニウム基材 7 の表面に存在する緻密で強固な酸化物を除去することもできる。このようにして、プラズマ中のイオンをアルミニウム基材 7 の表面に衝突させることにより、このエネルギーによつてアルミニウム基材 7 の表面を硬質物質に改質することができる。

【0020】その際、真空チャンバ 1 内に予め与える減圧圧力は、 3×10^{-6} Torr 以下に設定する。また、アルミニウム基材 7 を窒化させるための気体は、 1×10^{-2} Torr 以下で 1×10^{-4} Torr 以上に設定する。更に、負のバイアス電圧は、直流又は高周波とし、印加する電圧は、 -10 V 以上で -500 V 以下の範囲に設定する。

【0021】真空チャンバ1内の減圧圧力を、 3×10^{-6} Torr以下に設定する理由について詳述する。前述したように表面硬化処理時の硬質層の安定生成や処理基材の生成反応特性を考慮すると、酸素や水分等の不純物となり得る残留ガスは予めできるだけ取り除くことが好ましい。そこで、アルミニウム基材7の窒化処理に当たっては、真空チャンバ1内の減圧圧力を 3×10^{-6} Torr以下に設定する。その理由は、アルミニウムは窒素よりも酸素と優先的に反応してしまうため、雰囲気中に酸素自体や酸素供給源となる水分が多く存在する場合には窒化物が生じ難いからである。また、各種の残留ガスは、生成物の組成や構造、諸特性等に大きく影響することから、真空チャンバ1内の残留ガスを予めできるだけ除去することが望ましい。

【0022】アルミニウム基材7を窒化させるための気体を、 1×10^{-2} Torr以下で 1×10^{-4} Torr以上に設定する理由について説明する。一般に、プラズマによる熔融硬化処理中のガス圧力は、ガスや処理基材

(本例ではアルミニウム基材7)の種類及び硬質層の特性や目標厚さによつて変える必要がある。ガスの種類が変わった場合には、放電特性が変わり安定に放電する圧力領域が変化したりプラズマ中に生成する活性種の量が変化することから、圧力を変えて最適な処理が行えるようにコントロールする必要がある。また、処理基材の種類を変えた場合には、基材の融点や反応生成物の生成温度も変化し、処理基材に表面熔融を与えるために必要なエネルギーが異なってくるので、それぞれの基材の特性によりガスの種類を考慮しつつ、処理中のガス圧力を設定する必要がある。更に、硬質層の特性や目標厚さは、処理時間や処理圧力に左右される可能性が高い。これは、処理時間の変化によつて真空チャンバ1、基材表面等の温度変化を生ずると共に、処理圧力の変化によつて入射する活性種のエネルギーが変化することにより、生成物の組成や構造、諸特性が変わることに起因する。そして、アルミニウム基材7に対する表面熔融硬化処理においては、 1×10^{-4} Torr未満の低い圧力ではプラズマが不安定で、窒化処理が困難になる。また、 1×10^{-2} Torrを超える高い圧力では、入射する活性種のエネルギーが低くなるため、窒化アルミニウムの生成速度が遅いと共に、アルミニウム基材7の表面に温度むらが生じ、窒化アルミニウム層の生成むらの原因になるためである。

【0023】負のバイアス電圧は、直流又は高周波とし、印加する電圧は、 -10 V以上で -500 V以下の範囲に設定する理由について説明する。これは、バイアス電圧を全く印加しないか又は -10 V未満の低圧の場合には、窒化アルミニウムを生成できないからであり、 -500 Vを超えて高すぎる場合には、アルミニウム基材7の蒸発や変形を起こすためである。例えば、薄い板状のアルミニウム基材7に対して高いバイアス電圧を印

加すると、該基材7の厚さ方向に対して温度上昇が速く、この方向に変形し易くなる。従つて、該基材7の温度上昇をある程度制御するために低いバイアス電圧を印加する必要を生ずる。板の厚さにもよるが、薄いものでは -10 V程度であつても窒化物の生成は可能であつた。このため、薄い板状のアルミニウム基材7に対してのみ窒化処理を施す場合には、負のバイアス電圧を -10 V以上で -50 V程度以下の範囲に設定することも可能である。また、該基材7が大形の場合は、熱容量が大きいため温度は上がり難い。そこで、高い負のバイアス電圧を印加して温度上昇を促進させる必要がある。但し、負の電圧が高すぎる場合には、表面の温度が上がりすぎて蒸発が始まり、溶解による変形で表面が凸凹になってしまう。

【0024】負のバイアス電圧を印加するに当たっては、DC又はRFバイアスを印加するが、これも材料によつて差はあるものの基本的にはどちらでもよく、材料との相性を見て決定するのが望ましい。例えば酸化物のように絶縁性の物質が生成される場合には、DCバイアスを印加すると絶縁物がチャージアップし、スパーク放電が起こることがあり、これが基材7の損傷の原因になる。従つて、このような場合はチャージアップの無いRFバイアスを印加する必要がある。また、バイアス印加に当たつての印加方法は連続でもパルスでもよい。更に、バイアスを印加することでアルミニウム基材7の表面にイオンが引き寄せられて衝突し、その際のスパッタリング効果により該基材7の表面の酸化膜など硬質層生成の妨げとなる物質を除去することもできる。従つて、アルミニウム基材7に前処理を施すことなく表面熔融硬化処理を行い、短時間に厚い硬質層を生成できる。

【0025】このようにして、酸素等の不純物を除去した雰囲気中で、高密度の窒素プラズマによつてアルミニウム基材7の表面を加熱熔融させると共に、プラズマ中の活性種と反応させて、硬質の窒化アルミニウム層を得ることができる。また、この際、アルミニウム基材7に負のバイアス電圧を印加することで、アルミニウム基材7にイオンや活性種を積極的に引き寄せ、イオンの衝突による加熱効果や硬質層の生成反応を効率的に行わせることができる。更に、イオンの衝突によるスパッタリング効果で、アルミニウム基材7の表面に存在する酸化物層等、窒化アルミニウム層形成の妨げとなる層を同時に除去することができる。

【0026】更に、本発明によれば、短時間の処理で厚い窒化アルミニウム層を形成できるのみならず、凹凸や段差、ねじ状等の複雑形状や小形のアルミニウム基材7であつても容易に処理できる。また、処理に際して従来必要とされていた酸化物層除去のための前処理工程を省くことができるため、大幅な処理時間の短縮が実現される。

【0027】以下、本発明の具体例について説明する。

具体例1

まず、基材支持台6に純アルミニウム(JIS規格A1100)基材7を配置し、真空チャンバ1内を真空源3で真空排気した。真空計14が所定の圧力の真空度に達したところで、原料ガス導入口8から硬化処理用の原料ガスを導入し、真空源3によつて吸引しながら所定の圧力になるようにガスフローコントローラ15で調整した。続いて、石英窓10を通してマイクロ波導入管9から周波数が2.45GHzのマイクロ波を導入すると同時に、電磁石式の両コイル11,12を作動させて875gaussの磁場を印加し、ECRプラズマを発生させた。その後、基材支持台6にバイアス電源13から負のDCバイアス電圧を印加し、アルミニウム基材7にバイアスを作用させた。そして、この状態を所定時間持続させ、該基材7の表面に硬質層形成のための処理を行った。

【0028】本具体例1では、真空チャンバ1内に予め与える減圧圧力を変えて残留ガスの影響とバイアス電圧の効果を調査した。処理条件として、真空チャンバ1内の減圧圧力を 1×10^{-5} Torr から 5×10^{-7} Torr の範囲で変化させ、その他は以下の条件として処理した。

導入ガス：窒素(N_2)

導入ガス圧力： 4×10^{-4} Torr (N_2 流量=100

sccm)

マイクロ波出力：1KW

負のバイアス電圧：DC-300V、-500V、-600V、

処理時間：15分

【0029】この結果、表1(AIN生成の可否を○×で示した)に示すように真空チャンバ1内の減圧圧力が 3×10^{-6} Torr 以下のときにAIN生成が可能で、アルミニウム基材7の表面は黒色に変色した。AINが生成されない場合は金属光沢であり、ただ表面がスパッタリングされているだけであつた。また、バイアス電圧を変化させた場合でも、AIN生成が可能な圧力に変化はなかつたが、-600Vではアルミニウム基材7が変形した。上記の黒色物質は、図2に示すX線回折測定の結果より、ウルツ鉱型のAINであることが確認された。このAIN層は、図示を省略した光学顕微鏡による断面観察から、緻密であり多少厚さにばらつきがあるもののその厚さは約 $20 \mu m$ あつた。また、AINの硬さはビッカース硬さ(Hv)で約1400と非常に硬質であつた。生成したAIN層の組成をEPMA(電子プローブマイクロアナライザ)分析したところ、図3に示すようにアルミと窒素はほぼ1:1の組成でしかも均一に分布していた。

【0030】

表1

圧力 (Torr)	電圧 (V)	-300V	-500V	-600V
1×10^{-5}		×	×	×
5×10^{-6}		×	×	×
4×10^{-6}		×	×	×
3×10^{-6}		○	○	○
2×10^{-6}		○	○	○
1×10^{-6}		○	○	○
5×10^{-7}		○	○	○

【0031】以上の結果から、プラズマによる表面溶融硬化方法により、アルミニウム基材7の表面硬化処理を実施するに当たり、真空チャンバ1内の減圧圧力を 3×10^{-6} Torr 以下にすることで、厚いAIN層が得られることが分かつた。

【0032】具体例2

導入した窒素ガスの圧力を 1×10^{-4} Torr から 1×10^{-1} Torr の範囲で変化させ、負のバイアス電圧をDC-300V一定とし、真空チャンバ1内の減圧圧力を 3×10^{-6} Torr 以下に設定した以外は、全て具体例1と同様の条件で実施した。

【0033】この結果、導入した窒素ガスの圧力の如何

により生成された硬質層(AIN層)の厚さは図4に示すように変化した。すなわち、窒素ガスの圧力が 1×10^{-4} Torr以下の圧力では安定したプラズマが得られず、AINがほとんど生成しなかった。また、厚いAIN層が得られる領域は、窒素ガスの圧力を 1×10^{-2} Torrから 1×10^{-4} Torrに設定した範囲であった。更に、 1×10^{-3} Torrから 4×10^{-4} Torrの圧力範囲では、AINの生成厚さが非常に厚く、生成速度が非常に速いことが分かった。一方、図5は窒素ガスの圧力とピッカース硬さとの関係を示し、硬いAIN層が得られるのは 1×10^{-3} Torrから 1×10^{-4} Torrの圧力範囲である。また、図6にX線回折測定の結果として、各窒素ガスの圧力とAINの結晶構造の変化を示した。これにより、窒素ガスの圧力が 3×10^{-3} Torr以上ではAIN層の結晶配向性が無配向から(002)配向に変化することが分かる。

【0034】以上の結果より、窒素ガスの圧力を 1×10^{-2} Torrから 1×10^{-4} Torrの範囲に設定することで、従来よりも速い生成速度でAIN層を生成することが分かった。また、 1×10^{-3} Torrから 4×10^{-4} Torrの圧力範囲で、生成速度が更に速くなり、かつ、硬度の高いAIN層が得られる。更に、窒素ガスの圧力を変えることで結晶配向性も制御できることが分かった。

【0035】具体例3

アルミニウム基材7に印加する負のバイアス電圧をDC 0Vから-500Vの範囲で変化させ、窒素ガスの圧力を 4×10^{-4} Torrの一定とし、真空チャンバ1内の減圧圧力を 3×10^{-6} Torr以下に設定した以外は、全て具体例1と同様の条件で実施した。

【0036】この結果、生成された硬質のAIN層の厚さは図4に示すような大きな変化は見られなかったが、AIN層の硬さは図7に示すように変化した。すなわち、負のバイアス電圧が-180V以上ではピッカース硬さHv1400の硬い層ができ、-180V未満で急激に硬さが低下し、-150Vから-130Vでは約Hv500程度になるが、まだ硬さは維持されている。なお、-130V以下ではAINが生成されず、-500V以上では基材7に変形が見られるようになった。また、負のバイアス電圧が-150V以下のピッカース硬さHv500程度の硬質層(AIN層)は、具体例2で示したように結晶配向性が無配向から(002)配向に

変化した。

【0037】以上の結果より、印加する負のバイアス電圧は、-130Vから-500Vの範囲が良い。但し、より硬い層を必要とする場合には、バイアス電圧を-180Vから-500Vの範囲にするのが望ましい。また、バイアス電圧を変えることで結晶配向も制御できることが分かった。

【0038】具体例4

アルミニウム基材7を薄い板状のものにした以外は具体例3と同様の条件にした。この結果、バイアス電圧を印加しない場合又は-5V印加した場合は、AINは生成されなかった。そこで、バイアス電圧を-20V印加したところ、厚さ方向の薄い面にAINが生成されたが、しばらくして長さ方向の面にAINが生成される前に板状の基材7が変形した。そこで、バイアス電圧を-10Vに下げたところ、薄い板状の基材7にもAINを生成させることができた。以上の結果より、印加するバイアス電圧は最低でも-10V以上必要であることが分かる。しかし、薄い板状の基材7ではあまり高いバイアス電圧は印加できないことも分かった。

【0039】具体例5

アルミニウム基材7の種類をJIS規格のA1100、A2017、A5052、A5056及びA6063の5種類とし、AINの生成条件を調べるためにバイアス電圧を変化させた場合と、バイアス電圧を-300Vの一定にし、真空チャンバ1内の減圧圧力を 3×10^{-6} Torr以下に設定した以外は、具体例1と同様の条件で実施した。

【0040】この結果、表2に示すように全ての種類の該基材7でAINの生成が確認された。また、それぞれの該基材7のAIN生成開始の電圧を調べたところ、A1100で-130V、A2017で-200V、A5052で-100V、A5056で-80V、A6063で-300Vであった。更に、バイアス電圧を-300V一定とした状態で各基材7でのAIN層の厚さは、A1100で20 μ m、A2017で20 μ m、A5052で25 μ m、A5056で27 μ m、A6063で1 μ mであった。以上の結果より、基材7に含まれる合金元素により処理条件を大きく変える必要があることが分かる。従って、実際の処理を行う場合には処理する材料により条件を詳細に検討する必要がある。

【0041】

表2

基材の種類	AEN生成可否	生成開始 バイアス電圧	AIN層厚さ (-300V一定)
A1100	○	-130V	20 μ m
A2017	○	-200V	20 μ m
A5052	○	-100V	25 μ m
A5056	○	-80V	27 μ m
A6063	○	-300V	1 μ m

【0042】

【発明の効果】以上の説明によつて理解されるように、本発明に係るアルミニウム基材の表面溶融硬化方法によれば、次の効果を奏することができる。プラズマを利用してアルミニウム基材の表面を溶融させ、硬化用気体の活性種と反応させることにより、アルミニウム基材の前処理をすることなく、また、処理時の基材の変形を抑制させながら、耐摩耗性や耐食性に優れた厚い硬質層を短時間に形成できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の1実施例に係るアルミニウム基材の表面溶融硬化方法に用いられる金属表面溶融処理装置を示す概略図。

【図2】 同じくX線回折測定結果であるAIN層の構造を示す線図。

【図3】 同じくAIN層断面の組成分布を示す図。

【図4】 同じく窒素圧力-AIN層の厚さとの関係を示す線図。

【図5】 同じく窒素圧力-AIN層の硬さとの関係を示す線図。

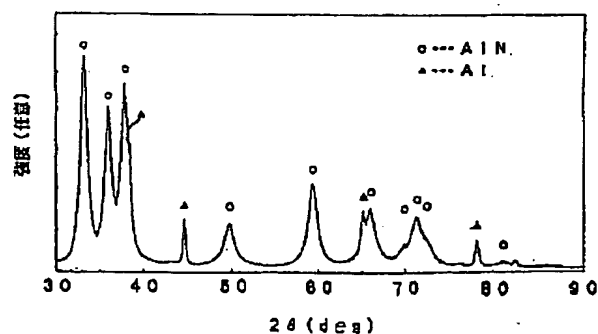
【図6】 同じく窒素圧力-AIN層の構造変化との関係を示す線図。

【図7】 同じく印加したバイアス電圧-AIN層の硬さとの関係を示す線図。

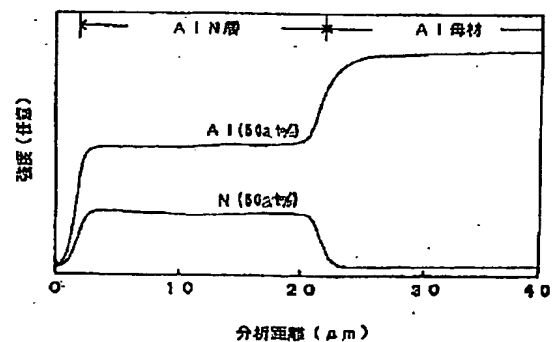
【符号の説明】

1：真空チャンバ、3：真空源、4：絶縁物、5：導電軸、6：基材支持台、6a：筒状部材、7：アルミニウム基材、8：原料ガス導入口、9：マイクロ波導入管、10：石英ガラス板、11：主コイル、12：補助コイル、13：直流電源、14：真空計、15：マスフローコントローラ、16：プラズマ発生装置、18：アース、19：ポンペ。

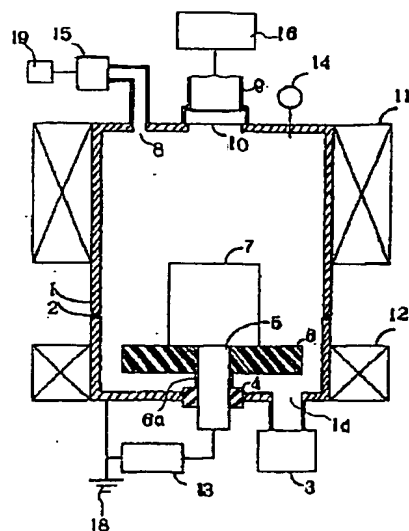
【図2】



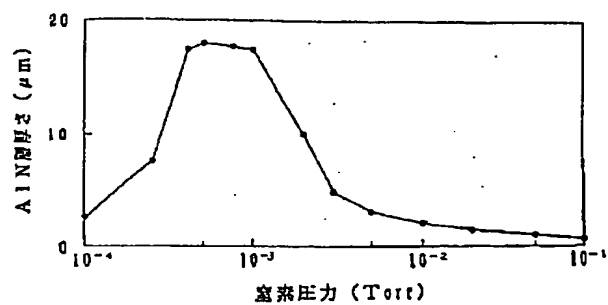
【図3】



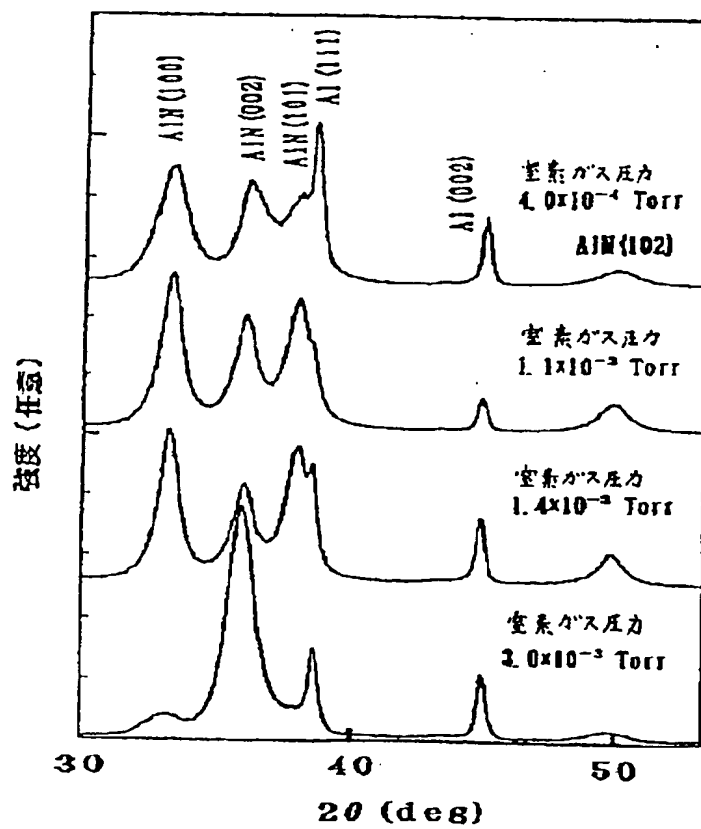
【図1】



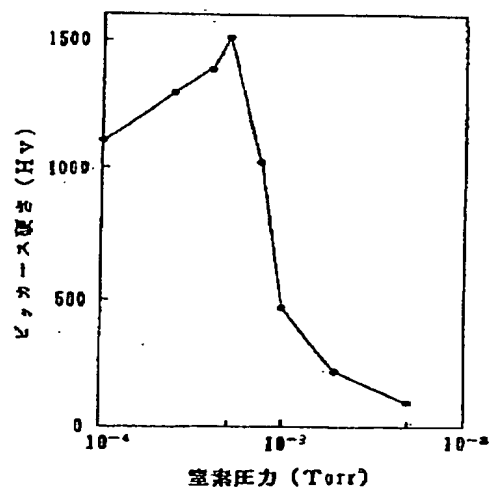
【図4】



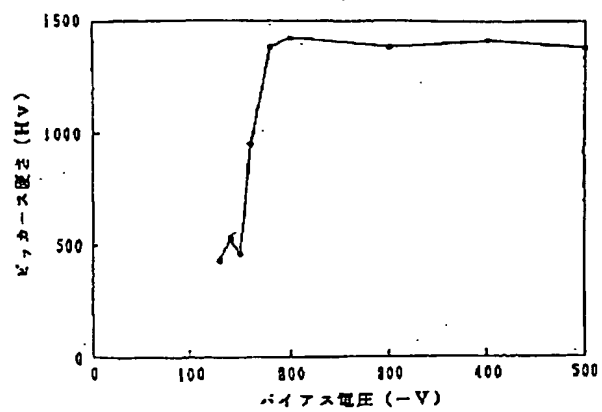
【図6】



【図5】



【図7】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 08-260126

(43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl.

C23C 8/36

(21)Application number : 07-089999

(71)Applicant : JAPAN STEEL WORKS LTD:THE

(22)Date of filing : 24.03.1995

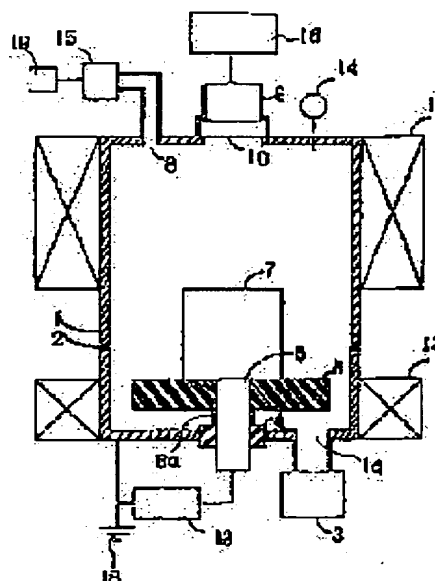
(72)Inventor : EBISAWA TAKASHI
KUNOKI YUUSUKE
SHIKAUCHI TOKUYUKI

(54) METHOD FOR HARDENING SURFACE OF ALUMINUM SUBSTRATE UNDER MELTING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for hardening the surface of an aluminum substrate under melting capable of forming a thick hard layer excellent in wear resistance and corrosion resistance in a short time without executing pretreatment to the aluminum substrate.

CONSTITUTION: The inside of a vacuum chamber 1 in which an aluminum substrate 7 is arranged is previously evacuated. After that, a gas for nitriding the surface of the aluminum substrate 7 is introduced therein, and plasma having high density is generated by a plasma generating device 16 in the vacuum chamber 1. Simultaneously, the aluminum substrate 7 is applied with negative bias voltage to allow ions in the plasma to bombard with, and only the surface of the aluminum substrate 7 is melted under heating, and active species in the plasma are brought into reaction therewith to form an aluminum nitride layer. At this time, as for the gas for nitriding the aluminum substrate 7, the pressure is set to $\leq 1 \times 10^{-2}$ Torr to $\geq 1 \times 10^{-4}$ Torr.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.06.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] After arranging the aluminum base material 7 in the vacuum chamber 1 and decompressing the inside of the vacuum chamber 1 beforehand, the gas for nitriding the front face of the aluminum base material 7 is introduced. Within the vacuum chamber 1 While generating the plasma of high density with the plasma generator 16, impressing negative bias voltage to the aluminum base material 7 simultaneously, making the ion in the plasma collide and carrying out heating fusion only of the front face of the aluminum base material 7 By the surface melting hardening approach of an aluminum base material of making it reacting with the active species in the plasma, and making an alumimium nitride layer generating, *****, The surface melting hardening approach of an aluminum base material that the gas for nitriding the aluminum base material 7 is characterized by being set as the pressure of 1×10 to 4 or more Torrs by 1×10 to 2 or less Torrs.

[Claim 2] After arranging the aluminum base material 7 in the vacuum chamber 1 and decompressing the inside of the vacuum chamber 1 beforehand, the gas for nitriding the front face of the aluminum base material 7 is introduced. Within the vacuum chamber 1 While generating the plasma of high density with the plasma generator 16, impressing negative bias voltage to the aluminum base material 7 simultaneously, making the ion in the plasma collide and carrying out heating fusion only of the front face of the aluminum base material 7 ***** and the negative bias voltage impressed by the surface melting hardening approach of an aluminum base material of making it reacting with the active species in the plasma, and making an alumimium nitride layer generating by a direct current or the RF – The surface melting hardening approach of the aluminum base material characterized by being set as the range not more than – 500V more than by 10V.

[Claim 3] After arranging the aluminum base material 7 in the vacuum chamber 1 and decompressing the inside of the vacuum chamber 1 beforehand, the gas for nitriding the front face of the aluminum base material 7 is introduced. Within the vacuum chamber 1 While generating the plasma of high density with the plasma generator 16, impressing negative bias voltage to the aluminum base material 7 simultaneously, making the ion in the plasma collide and carrying out heating fusion only of the front face of the aluminum base material 7 The surface melting hardening approach of an aluminum base material that reduced pressure in ***** and the vacuum chamber 1 given beforehand is characterized by being set as 3×10 to 6 or less Torrs by the surface melting hardening approach of an aluminum base material of making it reacting with the active species in the plasma, and making an alumimium nitride layer generating.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] In order that this invention may stiffen the front face of an aluminum base material and may raise abrasion resistance and corrosion resistance, it carries out melting of the front face of an aluminum base material using the plasma, and relates to the surface melting hardening approach of an aluminum base material of making it reacting with the active species of the gas for hardening, and making a hard layer forming in the front face of an aluminum base material for a short time.

[0002]

[Description of the Prior Art] As the surface treatment approach of the former and aluminum, it is the subject who is depended on alumite processing, and is *****. This anodizes aluminum, is the approach of making a front face generating a precise and firm oxide film (aluminum₂ O₃ : alumina), and is used for grant of surface characteristics, such as corrosion resistance, abrasion resistance, and insulation. Moreover, hardness can also be hardened to about 600 in Vickers hardness number. However, the intermediary **** cage [as] and aluminium nitride (AlN) as which the abrasion resistance more than an alumina is required attract attention by various-ization of the needs by amplification of the application of aluminum in recent years.

[0003] There are the 1st method of forming and stiffening another hard thin film on the front face of aluminum as an approach of making it harder than the alumina which carried out line intermediary generation of the alumite processing on the surface of aluminum, and the 2nd method of making the direct hard matter reform and harden the front face of aluminum. the 1st approach -- the ion plating method, the sputtering method, reactant vacuum deposition, and CVD (chemical vacuum deposition) -- there are the thin film forming methods, such as law, and gas nitriding, melting nitriding, the laser annealing method and ion-implantation, a plasma treatment method, padding welding process, a plasma metal spray method, etc. are raised to the 2nd approach.

[0004] However, while ***** can form a hard thin film easily, when it needs a thick thin film like hardening processing, said 1st approach takes long duration to it, for a membrane formation rate's obtaining late predetermined thickness. Moreover, since a base material and the hard film are another matter with which physical properties differ, there is a problem also in adhesion or endurance.

[0005] On the other hand, since ***** reforms the base material itself to the 2nd approach and a reaction is diffusion of the matter fundamentally while heating a base material separately, promoting a reaction and there being problems, such as deformation of a base material, in order to make a base material front face react with other matter although adhesion etc. is superior to the 1st approach, there is also a problem of requiring long duration. Moreover, in order for ***** to obtain a thick hard layer, big acceleration voltage is needed for ion-implantation, and there is a problem equipment not only becomes expensive, but that it cannot perform processing of a large area. Furthermore, although padding welding process and a plasma metal spray method are the approaches of forming a thick hard layer in a short time, since there is no surface surface smoothness and it carries out in atmospheric air, including impurities, such as oxygen,

aggravation of adhesion may be unable to be caused or what has high reactivity with oxygen etc. may be unable to be generated. Moreover, to a base material with which what has irregularity in a configuration, and precise processing are performed, as a matter of fact, it is impossible and hardening processing is *****.

[0006] Moreover, the plasma nitriding approach of the aluminum material indicated by JP,3-38339,B using the plasma as an example of generation of the aluminum nitride layer which is a hard layer is learned. According to this approach, the aluminum nitride layer with a thickness of 3 micrometers is generating by processing of 5 hours. This is intermediary **** only at the processing time also in 7 hours, when pretreatment time amount is still included, although it is the example which made aluminum nitride thick [in a short time] and harder than before generate. Development of the new technique which can form in the front face of the aluminum base material of a complicated configuration the hard layer which was [adhesion] thickly excellent for a short time from the technical technical problem of the above conventional examples was desired.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention is made in view of such a Prior-art-technical problem, and the configuration is as follows. After invention of claim 1 arranging the aluminum base material 7 in the vacuum chamber 1 and decompressing the inside of the vacuum chamber 1 beforehand, the gas for nitriding the front face of the aluminum base material 7 is introduced. Within the vacuum chamber 1 While generating the plasma of high density with the plasma generator 16, impressing negative bias voltage to the aluminum base material 7 simultaneously, making the ion in the plasma collide and carrying out heating fusion only of the front face of the aluminum base material 7 By the surface melting hardening approach of an aluminum base material of making it reacting with the active species in the plasma, and making an aluminum nitride layer generating, *****. The gas for nitriding the aluminum base material 7 is the surface melting hardening approach of the aluminum base material characterized by being set as the pressure of 1×10 to 4 or more Torrs by 1×10 to 2 or less Torrs. After invention of claim 2 arranging the aluminum base material 7 in the vacuum chamber 1 and decompressing the inside of the vacuum chamber 1 beforehand, the gas for nitriding the front face of the aluminum base material 7 is introduced. Within the vacuum chamber 1 While generating the plasma of high density with the plasma generator 16, impressing negative bias voltage to the aluminum base material 7 simultaneously, making the ion in the plasma collide and carrying out heating fusion only of the front face of the aluminum base material 7 ***** and the negative bias voltage impressed by the surface melting hardening approach of an aluminum base material of making it reacting with the active species in the plasma, and making an aluminum nitride layer generating by a direct current or the RF - It is the surface melting hardening approach of the aluminum base material characterized by being set as the range not more than -500V more than by 10V. After invention of claim 3 arranging the aluminum base material 7 in the vacuum chamber 1 and decompressing the inside of the vacuum chamber 1 beforehand, the gas for nitriding the front face of the aluminum base material 7 is introduced. Within the vacuum chamber 1 While generating the plasma of high density with the plasma generator 16, impressing negative bias voltage to the aluminum base material 7 simultaneously, making the ion in the plasma collide and carrying out heating fusion only of the front face of the aluminum base material 7 By the surface melting hardening approach of an aluminum base material of making it reacting with the active species in the plasma, and making an aluminum nitride layer generating, *****. The reduced pressure in the vacuum chamber 1 given beforehand is the surface melting hardening approach of the aluminum base material characterized by being set as 3×10 to 6 or less Torrs.

[0008]

[Function] Since the pressure of the gas for nitriding the aluminum base material 7 is set as 1×10 to 4 or more Torrs by 1×10 to 2 or less Torrs according to invention of claim 1, nitriding treatment is performed stably, the generation rate of aluminum nitride becomes quick, and a thick aluminum nitride layer is obtained for a short time. That is, by the low pressure of less than 1×10 to 4 Torrs, the plasma is unstable and generation of AlN becomes difficult. Moreover, by the high pressure exceeding 1×10 -2Torr, since the energy of the active species which carries

out incidence becomes low, while the generation rate of aluminum nitride is slow, temperature unevenness arises on the front face of the aluminum base material 7, and it becomes the cause of the generation unevenness of an aluminum nitride layer.

[0009] Flat aluminum nitride can be made to generate good, controlling evaporation and deformation of the aluminum base material 7, since according to invention of claim 2 negative bias voltage impressed is made into a direct current or a RF and is set as the range not more than -500V more than by -10V. That is, when bias voltage is the low voltage below -10V, aluminum nitride cannot be generated, and exceeding -500V, in being too high, it causes evaporation and deformation of the aluminum base material 7.

[0010] According to invention of claim 3, beforehand, since the inside of the vacuum chamber 1 is decompressed to the pressure of 3×10^{-6} or less Torrs, the moisture which serves as oxygen itself and an oxygen supply out of an ambient atmosphere is removed good. Thereby, aluminum reacts to oxygen and a precedence target and it is prevented good that it is hard coming to generate aluminum nitride. Moreover, the presentation of a product, structure, many properties, etc. can be acquired to homogeneity by discharging residual gas to altitude.

[0011]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained with reference to a drawing.

Drawing 1 shows the metal surface-melting-treatment equipment used for the surface melting hardening approach of the aluminum base material concerning one example of this invention. All over drawing, a sign 1 shows a vacuum chamber, therefore the vacuum chamber 1 is formed at conductive ingredients, such as a metal, and the ground 18 is attached. Two ****s of the vacuum chambers 1 are carried out up and down for receipts and payments of the aluminum base material 7, and an airtight is held by intervening and attaching O ring 2.

[0012] Exhaust-port 1a is prepared in the pars basilaris ossis occipitalis of the vacuum chamber 1, and it connects with the source 3 of a vacuum set to this exhaust-port 1a from a vacuum pump etc. Therefore, the degree of vacuum in the vacuum chamber 1 is detectable to a vacuum gage 14. Moreover, the electric conduction shaft 5 which consists of a conductive ingredient protrudes on the inner pars basilaris ossis occipitalis of the vacuum chamber 1, and the base material susceptor 6 is arranged at the upper bed section of the electric conduction shaft 5. Therefore a peripheral face is covered with the base material susceptor 6 and tubed part material 6a which consist of an insulating material, only a top face is exposed, and, therefore, the electric conduction shaft 5 is insulated by the insulating material 4 also to the vacuum chamber 1. The aluminum base material 7 is laid on the base material susceptor 6, and contacts the top face of the electric conduction shaft 5. Between this electric conduction shaft 5 and the vacuum chamber 1, DC power supply 13 which impress the direct-current bias of a negative electrical potential difference to the electric conduction shaft 5 are connected. Carrying out a deer, the electric conduction shaft 5 which a top face exposes functions as a DC electrode.

[0013] Opening for microwave is formed in the upper wall center section of the vacuum chamber 1, therefore, it blockades to the quartz-glass plate 10 at an airtight, and the microwave installation tubing 9 is connected to this opening. The plasma generator 16 is connected to the microwave installation tubing 9. Although what therefore generates the plasma is mentioned to for example, direct-current (DC) discharge and RF (RF) discharge, microwave (for example, ECR) discharge, etc., if the high density plasma is acquired and the front face of the aluminum base material 7 can be fused, the plasma generator 16 will be usable and will not be limited especially. However, in order not to reduce the energy of the ion which collides, the plasma generator 16 which can operate by the high vacuum is good, therefore it is desirable to use an ECR plasma generator. Moreover, opening of the material gas inlet 8 is carried out to the upper wall of the vacuum chamber 1, and it connects with the bomb 19 for material gas through the massflow controller 15 in this material gas inlet 8.

[0014] Furthermore, electromagnet-type a main coil 11 and an auxiliary coil 12 are prepared in the perimeter of the vacuum chamber 1 like what is indicated by JP,3-130370,A for magnetic field generating. By the magnetic field generated from this main coil 11 and auxiliary coil 12, the field which starts a electron cyclotron resonance (ECR) can be made into homogeneity in a large field. That is, the plasma which the absorption efficiency of the microwave therefore introduced

into this large ECR field improves, and sufficient ionization is performed, and it not only can make the ***** ECR point into a large field at a point conventionally, but is generated serves as high density. Moreover, by arranging the aluminum base material 7 for processing to an ECR field, this high density plasma can be used and the effectiveness of processing can also raise it. Furthermore, if an ECR field can be moved before and after the aluminum base material 7 by changing the magnetic field of a main coil 11 and an auxiliary coil 12, respectively and this migration is performed on a high frequency, it is also possible to expand a processing field still more broadly. The medial-axis line of both the electromagnet-type coils 11 and 12 for field generating has agreed with the medial-axis line of the vacuum chamber 1, the microwave installation tubing 9, the electric conduction shaft 5, and the base material susceptor 6.

[0015] Next, the surface melting hardening approach of the aluminum base material which uses the above-mentioned metal surface-melting-treatment equipment is explained. First, the aluminum base material 7 is laid on the base material susceptor 6 in the condition of having made the top face of the electric conduction shaft 5 contacting, and the vacuum chamber 1 which intervened O ring 2 and was carried out 2 ***** is attached airtightly. Operate the source 3 of a vacuum from this condition, it is made to exhaust from exhaust-port 1a, and the inside of the vacuum chamber 1 is decompressed. Therefore, it is detectable to a vacuum gage 14 that the degree of vacuum in the vacuum chamber 1 reached the predetermined value. It is necessary to carry out evacuation of the inside of the vacuum chamber 1 on the preceding paragraph story on which this ***** makes it generate the plasma to carry out melting hardening of the front face of the aluminum base material 7 using the plasma. When the generation reaction property of stable generation of the hard layer at the time of surface hardening or this base material 7 is taken into consideration, as for the residual gas which can serve as impurities, such as oxygen and moisture, removing as much as possible beforehand is desirable.

[0016] If the inside of the vacuum chamber 1 is decompressed by the predetermined pressure, while introducing the material gas in the bomb 19 for material gas from the material gas inlet 8 through a massflow controller 15, therefore the source 3 of a vacuum is made to exhaust suitably, and the inside of the vacuum chamber 1 is maintained to a predetermined pressure, supplying material gas at any time. Material gas flows from the material gas inlet 8 of the upper bed of the vacuum chamber 1, and since it therefore flows into an operation of the source 3 of a vacuum out of exhaust-port 1a of the soffit mostly formed in the diagonal location, it can supply material gas mostly in the vacuum chamber 1 at homogeneity. If the class of gas used on the occasion of the nitriding treatment of the aluminum base material 7 is gas which promotes nitriding besides nitrogen, various kinds of gas can be used for it. As for whether it is made to react with what kind of gas, it is desirable to choose according to the property and the object of the hard matter which are made to generate.

[0017] Next, while energizing in both the electromagnet-type coils 11 and 12 for field generating, respectively and generating a magnetic field in the vacuum chamber 1, the plasma from the plasma generator 16 is introduced through the quartz-glass plate 10 from the microwave installation tubing 9.

[0018] Thus, negative bias voltage is impressed to the metal aluminum base material 7 at the same time it generates the plasma of high density in the vacuum chamber 1. That is, therefore, the negative direct-current bias of a predetermined electrical potential difference is impressed to DC power supply 13 from the electric conduction shaft 5 at the aluminum base material 7. The plasma containing the active species generated from material gas within the vacuum chamber 1 collides with homogeneity mostly on the front face of the aluminum base material 7, being accelerated. While the front face of the aluminum base material 7 is heated and fusing by this, active species reacts with melting aluminum.

[0019] That is, therefore negative bias voltage accelerates, the forward ion and the active species which exist in the plasma collide with a front face, and the aluminum base material 7 is heated. If there is many ion which collides and energy is high again, the skin temperature of the aluminum base material 7 will rise more, and will be fused. The fused metal is activity, since a diffusion rate is also quick, reacts at other matter and high speeds, and generates a compound. At the ion currently generated in the plasma and active species reacting with molten metal, a

hard layer is formed more in a high speed. Moreover, the sputtering phenomenon by the collision of ion happens on the preceding paragraph story from which surface melting therefore happens to the collision of ion, and the precise and firm oxide which exists in the front face of the aluminum base material 7 can also be removed. Thus, therefore, the front face of the aluminum base material 7 can be reformed to this energy at the hard matter by making the ion in the plasma collide with the front face of the aluminum base material 7.

[0020] The reduced pressure beforehand given into the vacuum chamber 1 is set as 3×10^{-6} or less Torr in that case. Moreover, the gas for nitriding the aluminum base material 7 is set as 1×10^{-4} or more Torr by 1×10^{-2} or less Torr. Furthermore, negative bias voltage is made into a direct current or a RF, and the electrical potential difference to impress is set as the range not more than -500V more than by -10V .

[0021] The reason for setting the reduced pressure in the vacuum chamber 1, as 3×10^{-6} or less Torr is explained in full detail. When it considers that the generation reaction property of stable generation of the hard layer at the time of surface hardening or a processing base material mentioned above, as for the residual gas which can serve as impurities, such as oxygen and moisture, removing as much as possible beforehand is desirable. Then, this ***** sets the reduced pressure in the vacuum chamber 1 as the nitriding treatment of the aluminum base material 7 at 3×10^{-6} or less Torr. The reason is that it is hard to produce a nitride when many moisture used as oxygen itself and an oxygen supply exists in an ambient atmosphere in order that aluminum may react to oxygen and a precedence target rather than nitrogen. Moreover, since various kinds of residual gas influences the presentation of a product, structure, many properties, etc. greatly, it is desirable to remove the residual gas in the vacuum chamber 1 as much as possible beforehand.

[0022] The reason for setting the gas for nitriding the aluminum base material 7 as 1×10^{-4} or more Torr by 1×10^{-2} or less Torr is explained. Generally, therefore, it is necessary to change the gas pressure under melting hardening processing by the plasma into the property and target thickness of the class of gas or processing base material (this example aluminum base material 7), and a hard layer. Since the amount of the active species which the pressure field where the class of gas changes a discharge property to a ***** case, and discharges to stability changes, or is generated in the plasma changes, it is necessary to control to change a pressure and to be able to perform optimal processing. Moreover, it is necessary to set up the gas pressure under processing, energy required in order for the melting point of a base material and the generation temperature of a resultant to also change and to give surface melting to a processing base material taking the class of gas into consideration with the property of each base material by **** one of intermediary ****, when the class of processing base material is changed. Furthermore, the property and target thickness of a hard layer have high possibility of being influenced by the processing time and the processing pressure force. When the energy of the active species which therefore carries out incidence to change of the processing pressure force changes, this originates in a presentation and structure of a product, and many properties changing, while producing the temperature change on the vacuum chamber 1, the front face of a base material, etc. therefore in change of the processing time. And in the surface melting hardening processing to the aluminum base material 7, by the low pressure of less than 1×10^{-4} Torr, the plasma is unstable and nitriding treatment becomes difficult. Moreover, since the energy of the active species which carries out incidence becomes low by the high pressure exceeding 1×10^{-2} Torr, while the generation rate of aluminum nitride is slow, it is because temperature unevenness arises on the front face of the aluminum base material 7 and it becomes the cause of the generation unevenness of an aluminum nitride layer.

[0023] Making negative bias voltage into a direct current or a RF, the electrical potential difference to impress explains the reason set as the range not more than -500V more than by -10V . This is because bias voltage is not impressed at all or aluminum nitride cannot be generated in the low-pressure case below -10V , and is for causing evaporation and deformation of the aluminum base material 7 exceeding -500V , in being too high. For example, if high bias voltage is impressed to the thin tabular aluminum base material 7, to the thickness direction of this base material 7, a temperature rise will be quick and it will become easy to transform it in

this direction. Therefore, in order to control the temperature rise of this base material 7 to some extent, the need of impressing low bias voltage is produced. At a thin thing, it is based on the thickness of a plate, and ***** is also possible for generation of a nitride about -10V , and it is ***** . For this reason, when performing nitriding treatment only to the thin tabular aluminum base material 7, it is also possible to set negative bias voltage as the range not more than about -50V more than by -10V . Moreover, when this base material 7 is large-sized, since heat capacity is large, it is hard to go up temperature. Then, it is necessary to impress negative high bias voltage and to promote a temperature rise. However, it is intermediary ***** with an uneven front face by deformation according [when a negative electrical potential difference is too high, surface temperature goes up too much and evaporation starts, and] to the dissolution.

[0024] Although this ***** impresses DC or RF bias to impressing negative bias voltage, also as for this, it is desirable for whichever to be fundamentally sufficient as a certain thing, and for a difference to look at affinity with an ingredient into an ingredient, and to decide therefore, that it will be it. For example, when the insulating matter is generated like oxide, when a DC bias is impressed, an insulating material may carry out the charge up, spark discharge may happen, and this causes [of a base material 7] breakage. Therefore, in such a case, it is necessary to impress RF bias without the charge up. moreover, bias impression — this — continuation or a pulse is sufficient as the earnest impression approach. Furthermore, by impressing bias, ion can draw near, it can collide with the front face of the aluminum base material 7, and the matter which serves as hindrance of hard layer generation, such as an oxide film of the front face of this base material 7, according to the sputtering effectiveness in that case can also be removed. Therefore, surface melting hardening processing is performed without pretreating to the aluminum base material 7, and a thick hard layer can be generated in a short time.

[0025] Thus, in the ambient atmosphere which removed impurities, such as oxygen, while carrying out heating melting of the front face of the aluminum base material 7 to the nitrogen plasma of high density therefore, it can be made to be able to react with the active species in the plasma, and a hard alumimium nitride layer can be obtained. Moreover, ion and active species can be positively drawn near to the aluminum base material 7, and the generation reaction of the heating effectiveness or a hard layer by the collision of ion can be made to perform efficiently by impressing negative bias voltage to the aluminum base material 7 in this case. Furthermore, layers used as the hindrance of the alumimium nitride stratification, such as an oxide layer which exists in the front face of the aluminum base material 7, are simultaneously removable by the sputtering effectiveness by the collision of ion.

[0026] Furthermore, it not only can form a thick alumimium nitride layer by short-time processing, but according to this invention, it can process ***** easily with complicated configurations and the small aluminum base materials 7, such as irregularity, and the shape of a level difference and a screw thread. Moreover, since the head end process for the oxide layer clearance conventionally needed on the occasion of processing can be skipped, compaction of the large processing time is realized.

[0027] Hereafter, the example of this invention is explained.

an example 1 — first, the pure aluminium (JIS A1100) base material 7 has been arranged to the base material susceptor 6, and evacuation of the inside of the vacuum chamber 1 was carried out in the source 3 of a vacuum. Having introduced the material gas for hardening processing from the material gas inlet 8, and drawing in therefore in the source 3 of a vacuum in the place where the vacuum gage 14 reached the degree of vacuum of a predetermined pressure, the gas flow controller 15 adjusted so that it might become a predetermined pressure. Then, both the electromagnet-type coils 11 and 12 were operated, the magnetic field of 875gauss(es) was impressed, and the ECR plasma was generated at the same time it introduced the microwave whose frequency is 2.45GHz from the microwave installation tubing 9 through the quartz aperture 10. Then, the negative DC-bias electrical potential difference was impressed to the base material susceptor 6 from bias power supply 13, and bias was made to act on the aluminum base material 7. And predetermined time continuation of this condition is carried out, and it is ***** about the processing for the hard stratification to the front face of this base material 7.

[0028] By this example 1, the reduced pressure beforehand given into the vacuum chamber 1

was changed, and the effect of residual gas and the effectiveness of bias voltage were investigated. As processing conditions, the reduced pressure in the vacuum chamber 1 was changed in the range of 1×10^{-5} Torr to 5×10^{-7} Torr, and others processed it as the following conditions.

Introductory gas: Nitrogen (N₂)

Introductory gas pressure: 4×10^{-4} Torr (N₂ flow rate = 100sccm)

microwave output: — 1kW negative bias voltage: — DC-300V, -500V, -600V, and processing-

time: — 15 minutes [0029] Consequently, as shown in a table 1 (Ox showed the propriety of AlN generation), when the reduced pressure in the vacuum chamber 1 was 3×10^{-6} or less Torrs, AlN generation was possible, and the front face of the aluminum base material 7 was discolored black. When AlN is not generated, it is metallic luster, and sputtering of the front face is only merely carried out, and it is *****. Moreover, even when changing bias voltage, by -600V, the aluminum base material 7 deformed [inside ****] change into the pressure in which AlN generation is possible. It was checked from the result of the X diffraction measurement which shows the above-mentioned black matter to drawing 2 that it is AlN of a wurtzite mold. Although this AlN layer is precise and some dispersion is in thickness from the cross-section observation by the optical microscope which omitted the graphic display, that thickness is about 20-micrometer *****. Moreover, at Vickers hardness number (Hv), the hardness of AlN is very hard and ***** [about 1400 and] When EPMA (electron probe microanalyzer) analysis of the presentation of the generated AlN layer was carried out, as shown in drawing 3, moreover, aluminum and nitrogen were distributed over homogeneity by the presentation of about 1:1. [0030]

表 1

圧力 (T o r r)	電圧 (V)	- 3 0 0 V	- 5 0 0 V	- 6 0 0 V
1×10^{-6}		×	×	×
5×10^{-6}		×	×	×
4×10^{-6}		×	×	×
3×10^{-6}		○	○	○
2×10^{-6}		○	○	○
1×10^{-6}		○	○	○
5×10^{-7}		○	○	○

[0031] ** which it divides that a thick AlN layer is obtained from the above result by setting reduced pressure in the vacuum chamber 1 to 3×10^{-6} or less Torrs by the surface melting hardening approach by the plasma in carrying out surface hardening of the aluminum base material 7.

[0032] The pressure of the nitrogen gas introduced example 2 was changed in the range of 1×10^{-1} Torr to 1×10^{-4} Torr, negative bias voltage was considered as DC-300V regularly, and it carried out on the same conditions as an example 1 except [all] having set the reduced pressure in the vacuum chamber 1 as 3×10^{-6} or less Torrs.

[0033] Consequently, the thickness of the hard layer (AlN layer) by which the pressure of the

introduced nitrogen gas was generated more how changed, as shown in drawing 4. That is, the plasma by which the pressure of nitrogen gas was stabilized by the pressure of 1×10 to 4 or less Torr is not acquired, but AlN generates almost, and it is inside ****. Moreover, the field where a thick AlN layer is obtained is the range which set the pressure of nitrogen gas as 1×10 –4Torr from 1×10 –2Torr, and is *****. Furthermore, ** which it divides that the generation thickness of AlN is dramatically thick and a generation rate is dramatically quick in the pressure range of 1×10 –3Torr to 4×10 –4Torr. It is the pressure range of 1×10 –3Torr to 1×10 –4Torr that drawing 5 shows the relation between the pressure of nitrogen gas and Vickers hardness number, and a hard AlN layer is obtained on the other hand. Moreover, change of the pressure of each nitrogen gas and the crystal structure of AlN was shown in drawing 6 as a result of X diffraction measurement. Thereby, it turns out that the crystal stacking tendency of an AlN layer changes [the pressure of nitrogen gas] from non-orientation to orientation by 3×10 to 3 or more Torr (002).

[0034] ** which it divides by setting the pressure of nitrogen gas as the range of 1×10 –2Torr to 1×10 –4Torr from the above result that an AlN layer is generable with a quick generation rate rather than before. Moreover, a generation rate becomes still quicker and an AlN layer with a high degree of hardness is obtained in the pressure range of 1×10 –3Torr to 4×10 –4Torr. Furthermore, ** which it divides that a crystal stacking tendency is also controllable by changing the pressure of nitrogen gas.

[0035] The negative bias voltage impressed to the example 3 aluminum base material 7 was changed in DC0V to –500V, the pressure of nitrogen gas was set constant [4×10 –4Torr], and it carried out on the same conditions as an example 1 except [all] having set the reduced pressure in the vacuum chamber 1 as 3×10 to 6 or less Torr.

[0036] Consequently, a big change as shows the thickness of the generated hard AlN layer to drawing 4 was seen, and inside **** changed, as the hardness of an AlN layer was shown in drawing 7. That is, although the hard layer of Vickers hardness number Hv1400 can do negative bias voltage more than by –180V, hardness falls rapidly less than [–180V] and it becomes about 500 abbreviation Hv from –150V by –130V, hardness is still maintained. In addition, it is ***** so that AlN may not be generated less than [–130V] but deformation may be looked at by the base material 7 more than by –500V. Moreover, as negative bias voltage showed the about 500 Vickers hardness number [not more than –150V / Hv] hard layer (AlN layer) by the example 2, the crystal stacking tendency changed from non-orientation to orientation (002).

[0037] The negative bias voltage to impress has the range better than the above result of –130V to –500V. However, when you need a harder layer, it is desirable to make bias voltage into the range of –180V to –500V. Moreover, ** which it divides that crystal orientation is also controllable by changing bias voltage.

[0038] The example 4 aluminum base material 7 was made into the same conditions as an example 3 except having made it the thin tabular thing. Consequently, when not impressing bias voltage, or when it impresses –5V, AlN is generated, and it is inside ****. Then, when bias voltage was impressed –20V, AlN was generated by the thin field of the thickness direction, but before AlN was generated by the field of the die-length direction after a while, the tabular base material 7 deformed. Then, when bias voltage was lowered to –10V, the thin tabular base material 7 was also able to be made to generate AlN. Also at the lowest, the bias voltage to impress is understood more that –10v or more is required the above result. However, with the thin tabular base material 7, not much high bias voltage is ** which that it cannot impress also divides.

[0039] The case where bias voltage is changed in order to make the class of example 5 aluminum base material 7 into five kinds of JIS, A1100, A2017, A5052, A5056, and A6063, and to investigate the generation condition of AlN, and bias voltage were made regularity of –300V, and it carried out on the same conditions as an example 1 except having set the reduced pressure in the vacuum chamber 1 as 3×10 to 6 or less Torr.

[0040] Consequently, as shown in a table 2, generation of AlN was checked with this base material 7 of all classes. Moreover, when the electrical potential difference of AlN generation initiation of each of this base material 7 is investigated, it is A1100 and is –130V and A2017, and it is –200V and A5052, is –100V and A5056, is –300V in –80V and A6063, and is *****.

furthermore, bias voltage -300V — the condition of having presupposed that it is fixed — the thickness of the AlN layer in each base material 7 — A1100 — 20 micrometers and A2017 — 20 micrometers and A5052 — 25 micrometers and A5056 — 27 micrometers and A6063 — 1 micrometer — *****. The above result shows that there is the need of changing processing conditions a lot with the alloy element contained in a base material 7. Therefore, to perform actual processing, the ingredient to process needs to examine conditions to a detail.

[0041]

表 2

基材の種類	AlN生成可否	生成開始 バイアス電圧	AlN層厚さ (-300V 一定)
A1100	○	-130V	$20\mu\text{m}$
A2017	○	-200V	$20\mu\text{m}$
A5052	○	-100V	$25\mu\text{m}$
A5056	○	-80V	$27\mu\text{m}$
A6063	○	-300V	$1\mu\text{m}$

[0042]

[Effect of the Invention] According to the surface melting hardening approach of the aluminum base material concerning this invention, the following effectiveness can be done so so that I may therefore be understood by the above explanation. It is ***** so that the thick hard layer excellent in abrasion resistance or corrosion resistance can be formed in a short time, making deformation of the base material at the time of processing control without pretreating an aluminum base material by carrying out melting of the front face of an aluminum base material using the plasma, and making it react with the active species of the gas for hardening.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The schematic diagram showing the metal surface-melting-treatment equipment used for the surface melting hardening approach of the aluminum base material concerning one example of this invention.

[Drawing 2] The diagram showing the structure of the AlN layer which it is similarly as a result of X diffraction measurement.

[Drawing 3] Drawing showing presentation distribution of an AlN layer cross section similarly.

[Drawing 4] The diagram showing relation with the thickness of a nitrogen pressure force-AlN layer similarly.

[Drawing 5] The diagram showing relation with the hardness of a nitrogen pressure force-AlN layer similarly.

[Drawing 6] The diagram showing relation with a structural change of a nitrogen pressure force-AlN layer similarly.

[Drawing 7] The diagram showing relation with the hardness of the bias voltage-AlN layer similarly impressed.

[Description of Notations]

1: A vacuum chamber, the source of 3:vacuum, 4:insulating material, 5:electric conduction shaft, 6:base material susceptor, 6a:tubed part material, 7:aluminum base material, 8:material gas inlet, 9:microwave installation tubing, 10:quartz-glass plate, 11:main coil, 12:auxiliary coil, 13:DC power supply, 14:vacuum gage, 15:massflow controller, 16:plasma generator, 18:ground, 19 : bomb.

[Translation done.]

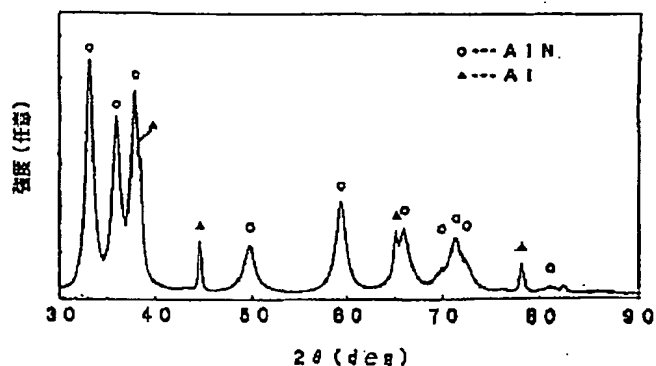
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

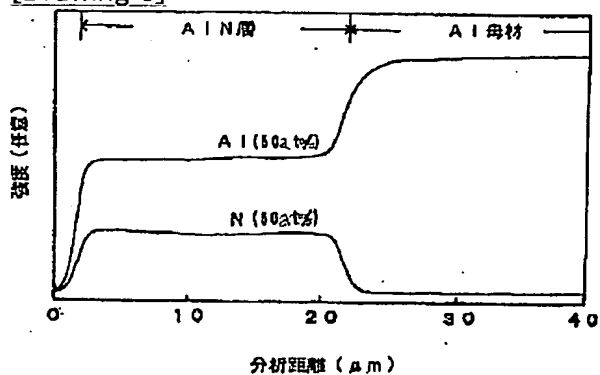
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

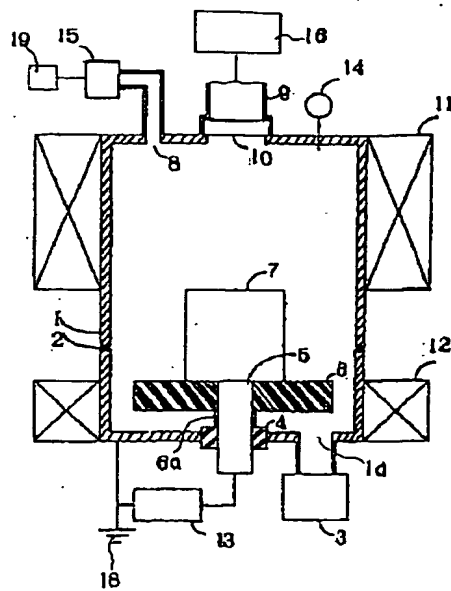
[Drawing 2]



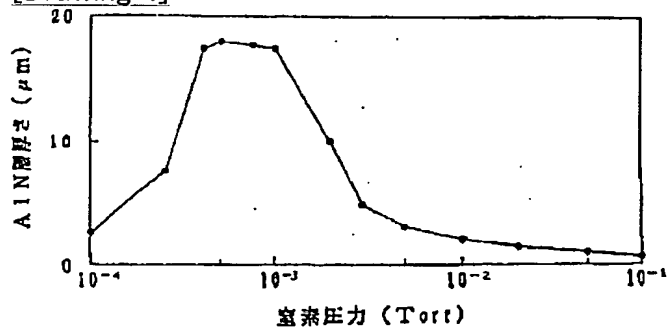
[Drawing 3]



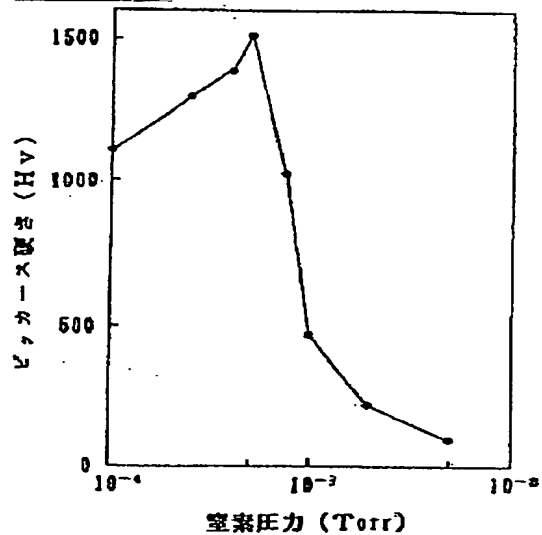
[Drawing 1]



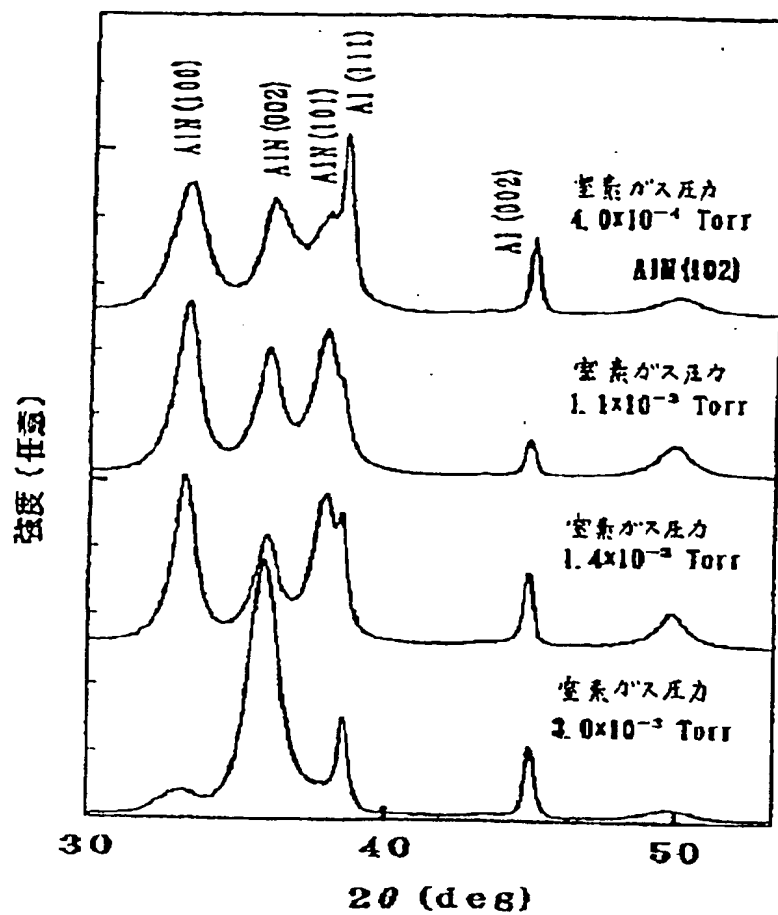
[Drawing 4]



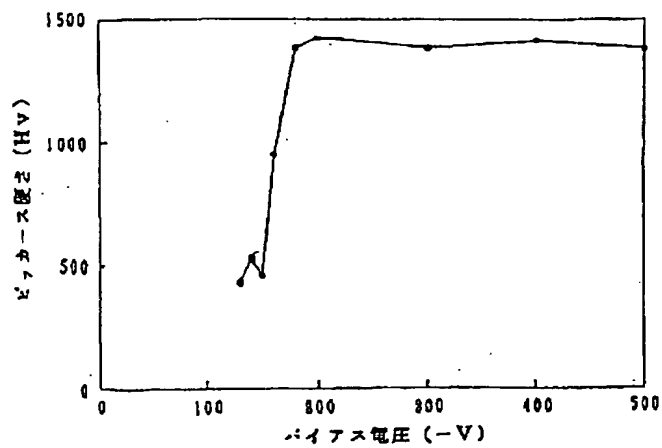
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]